# Europäisches Patentamt European Patent Office

Office européen des brevets



(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

- (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 17.03 1999 Patenthiatt 1999/11
- (51) Int. Cl.6; C04B 24/38

- (21) Anmeldenummer: 93108558.3
- (22) Anmeldetag: 27.05.1993
- (54) Verwendung von carboxymethyllerien Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropylcelluloseethern und daraus erhältliche Zementmischungen

Use of carboxymethylated methylhydroxyethyl or methylhydroxypropyl cellulose ethers and cementitious compositions obtainable thereof

Utilisation des éthers de méthylhydroxyéthyl cellulose ou méthylhydroxypropylcellulose carboxyméthylés et compositions de ciment résultantes

- (84) Benannte Vertragsstaaten: BE DE ES FR IT PT
- (30) Priorität: 06.06.1992 DE 4218737
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 15.12.1993 Patentblatt 1993/50
- (73) Patentinhaber: Clariant GmbH 65929 Frankfurt am Main (DE)

- (72) Erfinder:
  - Bartz, Uwe
  - W-6227 Oestrich-Winkel (DE)
  - Dönges, Reinhard, Dr.
  - W-6232 Bad Soden/Ts (DE)

     Klehr, Heiner
  - W-6500 Mainz (DE)
- (56) Entgegenhaltungen: EP-A- 0 117 431 GB-A- 2 080 812

DE-A- 3 910 730

US-A- 4 707 187

#### Beschreibung

- [0001] In der Baustoffindustrie werden zum Mauern, Verputzen, Kleben, Spachteln und Restaurier en Kalkhydrat- und Zementnischungen eingesetzt. Zur Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens setzt man den Kalkhydrat- und S Zementnischungen wasserfüsiche Polymere zu, mit denen ein Wasserverlutst der Kalkhydrat- und Zementnissen auf stark saugenden Untergründen vor dem Abbinden und damit eine ungenügende Durchhärtung oder Rißbildung des Putzes verhindert werden sollt.
  - [0002] Bisher war es üblich als wasserlösliche Polymere nicht-ionische Celluloseether, wie Methylcellulose (MC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC) oder Methylhydroxypropylcellulose (MHPC), zuzu-
  - [0003] Die Wirkung der vorgenannten Callutoseather auf das Wasserrückhahsvermögen von Kalichystet- und Zementnischungen ist allerdings nur bei Temperaturen von wenigen als 30°C gewährleistet. höher Temperaturen - wie sie im mitteleuropäischen Breiten hatufiger und in tropischen Breiten legelmäßig anzutreffen sind - führen zu einer sicher enden Abnahmer des Wasserrückhaltsvermögens.
- 15 [0004] Aus DE-A-39 10 730 ist die Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropylcelluloseethern als Zusatz zu Gipsmischungen bekannt.
  - [0005] Weiterhin werden laüt US-A-4 707 187 nicht-methylierte, im übrigen gleichermaßen modifizierte Cellüloseether als Additive für Zementmischungen eingesetzt.
- [0006] Aufgabe der Erfindung ist die Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens von Kalkhydrat- und Zementmizo schungen bei Temperaturen von 30°C und darüber zu erreichen.
- [0007] Trotz der hohen Calciumionenkonzentration in Kalkhydrat- und Zementmischungen und der bekannten Empfindlichkeit von Carboxymethylgruppen tragenden Celluloseethern gegenüber Calciumionen, hat sich überraschenderweise gezeigt, daß durch die Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxypthyl- und Methylhydroxypropyloelluloseethern mit den nachstehend genannten Spezifikationen diese Aufgabe gelöst wird.
- 25 [0008] Gegenstand der Erlindung ist die Verwendung von carboxynethylieren Methylhydroxypropylosiluloseethern mit einem DS<sub>ARM</sub> von 1,0 bis 2,0, einem DS<sub>Carboxystely</sub> von 0,005 bis 0,6 und einem MS<sub>Hydroxystely</sub> von 0,005 bis 0,6 und einem MS<sub>Hydroxystely</sub> von 0,005 bis 1 die Zustaz zu Kalkhydrat- und Zementrijnschungen.
- [000] Gemäß einer vorteilhaften Ausführung der Erfindung weisen die carboxymethyller ten Methylhydroxyethyl- und Methylhydroxypropylcelluloseether bigende Substitutionsgrade auf: DS<sub>Akyl</sub> 1,3 bis 1,9, DS<sub>Carboxyekyl</sub> 0,01 bis 0,1 und MS<sub>Hydroxymikyl</sub> 0,05 bis 0,4 und MS<sub>Hydroxymikyl</sub> 0,05 bis 0,4 und
- [0016] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß zu verwendenden carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- und Methylhydroxypropylcelullosesther Visiosaitiet von 100 bis 300000 mPas (nach Höpple; 2 Sige währige Losung, 20°C) auf. Erfindungsgemäß werden die carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropylcelulosesether in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew-%, bezogen auf das Trockengewört der Mischung, eingesetzt. Dienste werden die erfindungsgemäß zu verwendenden carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- und Methylhydroxypropylcelulosesther in KomproBen von etwa 200 um doer werige eingesetzt. Es kommen auch Granu-
- [0011] Eberfalls Gegenstand der Erfindung sind Kalkhydrat- und Zementmischungen, die unter Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- bzw. Methylhydroxypropyloelluloseethern mit den obengenannten Spezifikationen enhällfüh sind.
  - Die Kaldrydrat- und Zemartmischungen können weiterhin febliche Hillssoftle undfoder Modificierungsmittel enthalten Trjosche Beispiele für Hillstoffe sind Hydrokolicki, Luftburenblicher, Kunsstichffüsperionsprüver, Hydrophobiermiste, Quellmittel, Füllstoffe und Leichtzuschlagstoffe, weiterfin Verfüssiger sowie Verzögerer oder Beachleuniger. Typische Beispiele für Modifizierungsmittel ein Stärke, Sätzereiher und Polvanryfamific.
- 45 Es ist auch denkbar, die vorstehend genannten nicht-ionischen Celluloseether zu verwenden.

late mit einer Korngröße bis 700 µm zum Einsatz.

- Typische Füllstoffe sind Quarzsand oder Kalksteinsand oder deren Mehle (Korngröße: 5µm 5mm).
  - Die vorgenannten Hilfsstoffe sind dem Fachmann auf dem hier angesprochenen Gebiet der Kalkhydrat- und Zementmischungen bekannt.
- [0012] Die Kalkhydratmischungen besitzen üblicherweise folgende Zusammensetzung:

95	Ι-	19,999	Gew%	Quarzsand, Kalksteinsand und/oder deren Mehle
5	-	80	Gew%	Kalkhydrat
0,001	-	5	Gew%	Celluloseether
0	-	10	Gew%	Kunststoffdispersionspulver

#### (fortgesetzt)

0	-	5	Gew%	Leichtzuschlagstoffe
0	-	1	Gew%	Hydrophobiermittel
0	-	0,5	Gew%	Stärkeether
0		0,1	Gew%	Luftporenbildner

[0013] Die Zementmischungen besitzen üblicherweise folgende Zusammensetzung:

| 95 | 0 | Gew.-% | Quarzsand, Kalksteinsand und/oder deren Mehle | 5 | 99,999 | Gew.-% | Zement | Celluloseether

[0014] Die Kalkhydrat/Zementmischungen besitzen üblicherweise folgende Zusammensetzung:

95	·	19,889	Gew%	Quarzsand, Kalksteinsand und/oder deren Mehle
0,11	۱٠	80	Gew%	Zement
0,11	-	80	Gew%	Kalkhydrat
0,001	-	5	Gew%	Celluloseether

(0015) Die vorstehend für die Kalihyridsrinischungen genannten Hilfsstoffe k\u00fannen ebenfalle f\u00e4r Zernent: und Kali-hydrat/Zementmischungen eingesetzt werden Bevorzugt werden 3 4.0 Gew.%, besonders bevorzugt 10 - 30 Gew.% besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.% besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.% besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.% besonders bevorzugt 10 - 20 Gew.% s ksalithydrat in den Kalihyrdrat und Kalikyrdrat/Zementmischungen eingesetzt. (0016) Die Erfindung wird in folgenden anhand von bevorzugten Ausführungsbeigelen und Vergleichsbeispielen

näher erläutert.

10

15

20

25

Die Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozent.

[0017] Aus den jeweils zugehörigen Tabellen gehen die Einsatzmengen und die durch die anionische Substitution bewirkte Steigerung der Flocktemperatur hervor. Unter flocktemperatur wind die Temperatur verständen, bei der eine 1 %dee Lösung des Cellulosesethers noch 50 % der bei Raumtemperatur gemessenen Tiansparenz "aufweist.

#### Herstellungsbeispiel:

[0018] Herstellung von Methylhydroxyethylcarboxymethylcellulose (MHECMIC) 162 g gemahlenen Zellstoffs werden in in einem Lödigemischer mit einer Lösung von Ätznatron in 200 ml Wasser alkalisiert. Anschließend wird Natriummonischloressigsaurelisung innerhalb von 5 Minuten hinzugegeben und 15 Minuten weiter gemischt. Nach Überührben in ein druckfastes Röhngeläß, Evakuieren und Überlagern mit Stickstoff, wird ein Gemisch von 1280 g Methylchlorid und 22 g Ethylenoxid aufgedrückt und bei einer Temperatur von 80 bis 90°C über einen Zeitzeum von 60 Minuten vereihaungstellung erhaltene Produkt wird mit heißem Wasser weitgehend salzfrei gewaschen, getrosches und für den Anwerdungstelle für gemahlen. Produkte, die in heißem Wasser löslich sind, werden mit 80 gew.-%igem wäßrigem Isopropanol gewaschen.

[0019] Tabelle 1 zeigt die Kenndaten der Methylhydroxyethylcelluloseether (Vergleich) bzw. der hergestellen carboxymethylierten Derivate.

[0020] Herstellung von Methyfhydroxyethylcarboxymethylcalluloseether (MHECMC) 3000 g Fichtenzelistoff werden in einem Reaktionsriicher mit 171 85 %lgem Dimethylgyfod suspendiert. Nach Überlagern mit Stöckstoff wird mit 505 %lger Montholischer mit 171 85 %lger Montholischer mit 171 80 %liger Montholischer mit 170 eine Stephen Step

%igem wäßrigem Isopropanol nachgewaschen.

[0021] Tabelle 2 zeigt die Kenndaten des Methylhydroxyethylcelluloseethers (Vergleich) bzw. der hergestellten carboxymethylierten Derivate.

[0022] Herstellung von Methylhydroxypropylcarbacymethylcelluloseether (MHPCMC) 3000 g Fichtenzellstoff werden in einem Reakfornsischer mit 17 195 %igem Dimethylghylot suspendiert. Nach Überlagern mit Stöckstoff wird mit 50 %iger Natronfauge alkalieize, 10 %ige Monchoressigsature untergemischt. Propylenoxid zulosiet und 60 Minuten bei 80 bis 90°C werethert. Nach Zugabe einer zweiten Portion konzentrierter Natronlauge wird mit Methylchlorid 50 Minuten bei 100°C umgesetzt. Das Suspensionsmittel wird arschileberha disdestillet nut das Produkt einmal mit Wasser bei ca. 95°C gewaschen und anschileßend mit 80 %igem wäßrigem isopropanol nachgewaschen.

10 [0023] Tabelle 3 zeigt die Kenndaten des Methylhydroxypropylicelluloseethers (Vergleich) bzw. der hergestellten carboxymethylierten Derivate.

[0024] Das Wasserrückhaltevermögen (WRV) der Kalkhydrat- und Zementmischungen gemäß der Erlindung und der zu Vergleichszwecken herangezogenen Kalkhydrat- und Zementmischungen wurde wahlweise analog zu DIN 18 555, Teil 7 (Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemittein) und analog zu ASTM C 91, wie folgt bestimmt:
5 DIN 18 555, Teil 7:

Zur Bestimmung des Wässerrückhaltevermögens wird ein Plastikring mit einem Innendurchmesser von 140 mm und einer Höhe von 12 mm vernedet, der auf einen Zellstoffkarton (Zuschnitt 190 x 190 mm, Firms Schlieicher & Schlill, Nr. 2727) aufliegt Zwischen Plastikring und Zellstoffkarton befindet sich ein Flaservlies (Druchmesser 185 mm, Farma Schleicher & Schlill, Nr. 0980). Für den eigentlichen Meßvorgang werden ca. 150 g der Kalkhydrat- oder Zementmischung direkt nach dem oben beschriebenen Arnüfhen innenhalbe von 5 sec. in den Plastikring engefeltlit. Die öberscherde Kalkhydrat- oder Zementmasse wird mit einem Spatel abgestreitt. die im Ring befindliche Menge wird durch Auswaage genau bestimmt. Innenhab einer Saugzeit von 5 km. Zeith der Zellstoffkarton Wassers aus der Masses die genaue Menge wird durch Rückwägung des fauchten Kartons bestimmt. Das Faservlies dien Ideliglich dem Zweck, daß man nach Skmulen Saugzeit die Kalkhydrat- bew. Zementmesse besser vom Karton abnehme kann.

30 Das Wasserrückhaltevermögen ist definiert als der prozentuale Anteil der verbleibenden Wassermenge im Verh
ältnis zur Gesamtmenge bei Versuchsbeginn.

### ASTM C 91:

35 [0025] Hierbei wird über ein Vakuum den angemachten Baustoffmischungen Wasser entzogen. Der Trockenmörtel wird mit einer vorgegebenen Wassermenge in einem Labormischer angerührt. Mit dem angemischten Frischmörtel füllt man eine Nutsche und setzt sie einem Vakuum aus (Zementputz: 6700 Pa Differenzdruck, 15 min.; Fliesenkleber: 8000 Pa Untferdruck, 3 min.).

Das Wasserrückhaltevermögen ist definiert als der prozentuale Gehalt der verbleibenden Wassermenge im Verhältnis 40 zur Gesamtwassermenge bei Versuchsbeginn.

[0026] Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzung der eingesetzten Baustoffgemische (Gewichtsteile) und die Kenndaten der zu Vergleichszwecken eingesetzten Celluloseether.

Als Luttporenbildner wird ®Hostapur OSB (Olefinsulfonat, Na-Salz) verwendet.

Der Stärkeether besitzt folgende Kenndaten: Hydroxypropylstärke, MS<sub>Hydroxypropyl</sub>:0,5, Kornfeinheit: <200 µm, Viskosität: 20 mPas (2 %ige Lösung, Höpoler Viskosimeter 20°C).

Als Hydrophobiermittel wird Zinkstearat verwendet.

Als Kunststoffdispersionspulver wird <sup>®</sup>Mowilith DM 200p verwendet.

[0027] Die Tabellen 5 bis 7 zeigen das Wasserrückhaltevermögen der in den Baustoffgemischen eingesetzten Celluloseethern (MHECMC und MHPCMC).

50 [0028] Die Pr
üfung des Wasserr
ückhalteverm
ögens erfolgt bei 20°C und bei 40°C. Bei der h
öheren Temperatur wurde sowohl das Arbeitsger
ät, die Trockenmischung als auch das Anmachwasser auf 40°C erw
ärmt.

[0029] Es bedeuten:

NaMCA = Natriummonochloracetat 55 MCE = Monochloressiosäure

EO = Ethylenoxid

MeCl = Methylchlorid

M = Methyl

HE = Hydroxyethyl

50

55

CM = Na-Carboxymethyl

MS = Molarer Substitutionsgrad

DS = Durchschnittlicher Substitutionsgrad

5 Δ WRV = Abfall des Wasserrückhaltevermögens bei einer Temperaturerhöhung von 20 auf 40°C in Prozentpunkten.

Taballa

_					Tabelle	1			
Ĺ	Bsp. Nr.	Einsat	zmenge	Sut	stitutions	grad	Salzgehalt %	Viskositāt (mPas)(2%)	Flocktemp (°C)
		NaOH (g)	NaMCA (g)	М	HE	СМ			
	1-	100	2,92	1,44	0,16	0,011	0,1	39000	83
	2	112	2,92	1,52	0,12	0,006	0,2	82000	80
	3	134	2,92	1,71	0,14	0,014	0,2	16000	90
	4	144	2,92	1,79	0,12	0,010	0,4	27000	88
	5	154	2,91	1,88	0,12	0,009	0,0	40000	80
	6	155	2,91	1,79	0,12	0,009	0,0	55000	80
	7	112	5,83	1,59	0,13	0,012	0,3	53000	85
1	8	124	5,83	1,63	0,14	0,021	0,3	34000	>100
	9	134	5,83	1,67	0,13	0,026	0,2	14000	>100
	10	144	5,83	1,75	0,12	0,023	0,2	36000	98
	11	144	5,83	1,83	0,13	0,032	1,2	41000	99
	12	144	5,83	1,79	0,12	0,020	0,7	>100000	90
1	13	154	5,83	1,88	0,12	0,037	0,8	>100000	93
l	14	100	5,83	1,41	0,12	0,012	0,1	43000	84
	15	156	5.83	1,90	0,12	0,020	0,0	>100000	87
1	16	158	11,70	1,88	0,12	0,033	1,0	>100000	93
	17	154	14,70	1,80	0,13	0,050	0,0	>100000	98
1	/erglBsp. Nr.			17	111	11.11	1 - 1		
	1	154		1,80	0,12	-		25000	68
	2	154		1,74	0,12		0,1	21000	67

Tabelle 2

Bsp. Nr.		Einsat	Einsatzmenge (g)  Substitutionsgrad  Salzge- Visk (mPas) (1%)								Flock temp (°C)
	NaOH I	NaOH II	*= NaMCA #= MCE	EO	MeCl	М	HE	СМ			
18	1450	2900	* 105	237	2722	1,67	0,25	0,036	0,8	5600	>100
19	1450	2900	* 105	237	2722	1,67	0,25	0,036	4,6	3000	>100
20	1524	3194	# 106	119	2900	1,67	0,11	0,034	0,4	5700	>100
21	1524	3194	# 106	119	2900	1,67	0,11	0,034	1,8	2000	>100
22	1600	3200	# 106	237	2900	1,59	0,21	0,028	0,4	3800	99
23	1600	3200	# 106	237	2900	1,59	0,21	0,028	3,4	1900	92
Ver- gleichs- bsp. Nr.											
3	1450	2680		320	2580	1,74	0,33		0,2	1600	77

Tabelle 3

Bsp. Nr.	Einsatzmenge (g)					Substitutionsgrad		Salzge- halt (%)	Visk. (1%)	Flock- temp. (°C)	
	NaOH I	NaOH II	MCE	PO	MeCI	М	HP	CM			
24	1600	2900	106	313	2722	1,62	0,11	0,033	0,1	3000	>100
25	1600	2900	106	313	2722	1,62	0,11	0,033	3,8	2800	>100
26	1670	3200	159	313	2900	1,73	0,12	0,045	0,4	2700	>100
27	1670	3200	159	313	2900	1,73	0,12	0,045	5,4	2100	>100
Ver- gleichs- bsp. Nr						17		ĬŢ			
4	1450	2900	-	313	2722	1,66	0,13		0.3	4300	70

50

Tabelle 4: Zusammensetzung der eingesetzten Baustoffgemische (Gewichtsteile)

Komponenten	Fliesenkleber/ Baukleber	Kalk-/Zementputz	Einlagen- zementputz
Kalkhydrat	•	5	3
Portlandzement	40	13	15
Kalksandstein	-	40	9
Quarzsand	60	40	73
Perlite	-	2	
Celluloseether	0,6	0,2	0,10 - 0,12
Luftporenbildner	-	0,015	0,01
Stärkeether	0,05	0,02	0,02
Hydrophobiermittel	•	-	0,3
Kunststoffdispersions- pulver	1,5	-	
Wasser	30	22	20

Kenndaten der zu Vergleichszwecken eingesetzten Celluloseether

Vergleichsbsp,- Nr.	Art des Ethers	MS HE/HP	DS M	Viskositāt (mPas) (2 %)
5	MHEC	0,13	1,5	60000
6	MHEC	0,10	1,8	30000
7	MHEC	0,22	1,5	60000
8	мнрс	0,16	1,5	40000

Tabelle 5

BspNr.	Art des Ethers	WRV	(%)	A WBV
		20 <sup>0</sup> C	40 <sup>0</sup> C	
11	MHECMC	99,6	99,2	0,4
26	MHPCMC	99,7	99,1	0,6
VergleichsbspNr. 5	MHEC	99.2	86.1	13.1

Taballa 6

BspNr.	Art des Ethers	WR	/ (%)	ΔWRV
		20°C	40°C	
11	MHECMC	95,5	93,7	1,8
26	MHPCMC	96,4	95,2	1,2
22	MHECMC	97,6	96,8	0,8
VergleichsbspNr.				
4	MHPC	96,5	87,2	9,3
7	MHEC	95,7	92,1	5.6

Tahelle 7

Beispiel-Nr.	Art des Ethers	WR	/ (%)	ΔWR
		20 <sup>0</sup> C	40°C	
1	MHECMC	98,7	94,4	4,3
2	MHECMC	94,8	94,7	0,1
3	MHECMC	91,6	91,5	0,1
8	MHECMC	94,2	93,6	0,6
10	MHECMC	95,5	95,5	0
11	MHECMC	97,5	97,2	0,3
12	MHECMC	98,9	98,8	0,1
18	MHECMC	98,7	98,4	0,3
20	MHECMC	99,0	97,7	1,3
22	MHECMC	95,7	95,0	0,7
24	MHPCMC	98,5	95,2	3,3
26	МНРСМС	97,4	96,3	1,1
27	МНРСМС	96,9	96,1	0,8
ergleichsbspNr.				
5	MHEC	98,9	89,4	9,4
6	MHEC	94,7	87,5	7,2
7	MHEC	98,4	93,7	4,7
8	MHPC	96,4	91,4	5,0

## Patentansprüche

10

15

20

25

30

35

45

- Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- oder Methylhydroxypropylcelluloseethern mit einem
   SA<sub>Myl</sub> von 1,0 bis 2,0, einem DS<sub>Cubboyalbyl</sub> von 0,005 bis 0,5 und einem MS<sub>Hydroxyelbyl</sub> von 0,05 bis 1 als Zusatz zu Kalkfydrat- und Zementhiigkohungen.
  - Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die carboxymelhylierten Celluloseether einen DS<sub>Alkyl</sub> von 1,3 bis 1,9, einen DS<sub>Carboxyakyl</sub> von 0,01 bis 0,1 und einen MS<sub>Hydroxyakyl</sub> von 0,05 bis 0,4 aufweisen.
  - Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die carboxymethylierten Celluloseether eine Viskosität von 100 bis 300000 mPas (nach Höppler, 2 %ige wäßrige Lösung, 20°C) aufweisen.
  - Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die carboxymethylierten Celluloseether in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, inzbesondere 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Kallfydraft- oder Zementmischung verwendet werden.
  - Kalkhydratmischung erh
    ältlich unter Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- bzw. Methylhydroxypropylcelluloseethern gem
    ä
    ß Anspruch 1.
  - Zementmischung erhältlich unter Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- bzw. Methylhydroxypropylcelluloseethern gemäß Anspruch 1.

 Kalkhydrat/Zementmischung erh\u00e4tilich unter Verwendung von carboxymethylierten Methylhydroxyethyl- bzw. Methylhydroxypropylcelluloseethern gem\u00e4\u00e4 Anspruch 1.

#### Claims

- The use of a carboxymethylated methyl hydroxyethyl cellulose either or methyl hydroxypropyl cellulose either having a DS<sub>alkyl</sub> from 1.0 to 2.0, a DS<sub>alkyl</sub> from 0.005 to 0.6 and an MS<sub>hydroxyethyl</sub> from 0.05 to 1 as an additive to mixtures of hydrated lime and cement.
- The use as claimed in claim 1, wherein the carboxymethylated cellulose either has a DS<sub>alkyl</sub> from 1.3 to 1.9, a DS<sub>car-boxyskyl</sub> from 0.01 to 0.1 and an MS<sub>hydroxyskyl</sub> from 0.05 to 0.4.
  - The use as claimed in claim 1 or 2, wherein the carboxymethylated cellulose ether has a viscosity from 100 to 300,000 mPas (according to Höppler, 2% aqueous solution, 20°C).
  - 4. The use as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the carboxymethylated cellulose either is used in a quantity from 0.001 to 5% by weight, in particular 0.05 to 1% by weight, relative to the dry weight of the mixture of hydrated lime or cement.
- A hydrated lime mixture obtainable by the use of a carboxymethylated methyl hydroxyethyl cellulose ether or methyl
  hydroxypropyl cellulose ether as claimed in claim 1.
  - A cement mixture obtainable by the use of a carboxymethylated methyl hydroxyethyl cellulose ether or methyl hydroxypropyl cellulose ether as claimed in claim 1.
  - A mixture of hydrated lime and cement obtainable by the use of a carboxymethylated methyl hydroxyethyl cellulose either or methyl hydroxypropyl cellulose ether as claimed in claim 1,

# Revendications

25

20

- Utilisation d'éthers de méthylhydroxyéthyl- ou de méthylhydroxypropylcellulose carboxyméthylés avec un degré de substitution moyal DS<sub>akyle</sub> de 1,0 à 2,0, un DS<sub>amboryakyle</sub> de 0,005 à 0,6 et un degré de substitution molaire MS<sub>hydroxyslevice</sub> de 0,05 à 1 comme additif pour des mélanges de chaux hydratés et de diment.
- Utilisation seton la revendication 1, caractérisée en ce que les éthers de cellulose carboxyméthylés présentent un DS<sub>alkyle</sub> de 1,3 à 1,9, un DS<sub>carboxyalkyle</sub> de 0,01 à 0,1 et un MS<sub>hodroxyalkyle</sub> de 0,05 à 0,4.
  - Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les éthers de cellulose carboxyméthylés présentent une viscosité de 100 à 300000 mPas (selon Höppler, solution aqueuse à 2%, 20°C).
  - Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que les éthers de cellulose carboxyméthylés sont utilisés en une quantité de 0,001 à 5% en poids, en particulier de 0,05 à 1% en poids, par rapport au poids sec du mélance de chaux hérdrâce ou de ciment.
- Mélange de chaux hydratée qu'on peut obtenir en utilisant des éthers de méthylhydroxyéthyl- ou de méthylhydroxypropylcellulose carboxyméthylés selon la revendication 1.
  - Mélange de ciment qu'on peut obtenir en utilisant des éthers de méthylhydroxyéthyl- ou de méthylhydroxypropylcellulose carboxyméthylés selon la revendication 1.
  - Mélange de chaux hydratée/ciment qu'on peut obtenir en utilisant des éthers de méthylhydroxyéthyl- ou de méthylhydroxypropylcellulose carboxyméthylés selon la revendication 1.

55